10. 63-95439, Apr. 26, 1988, SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL HAVING IMPROVED <u>LIGHTFASTNESS</u> OF <u>DYE</u> IMAGE; CHUICHI SUGITA, et al., GOSC 7*26; //CO7D 211*14; CO7D 251*04; CO7D 283*00; CO7D 295*08; CO7D 295*10; CO7C

295*12; CO7D 295*14; CO7D 311*04; CO7D 311*58; CO7D 319*18

63-95439

L3: 10 of 14

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the titled material having excellent anti-discoloring effect and less tendency for changing hue and generating Y-stain and reducing color developing property of a coupler by incorporating a specific compd. to at least one layer of photographic constituting layers.

CONSTITUTION: The titled material is composed of the photographic constituting layers contg. at least one layer of cilver halide emulsion layer mounted on a substrate body. In said material, at least one layer of the photographic constituting layers contains the compd. shown by formula I wherein R.sub.1 is alkyl, cycloalkyl, alkenyl, aryl, a heterocyclic ring group, acyl, a hydrocarbon group having cross-linking bond, alkylsulfonyl or

63-95439 L3: 10 of 14

arylsulfonyl group, R.sub.2 is a group capable of substituting to a benzene ring, (m) is an integer of O.approx.4, A is a nonmetal atomic group necessary for forming 5.approx.8 membered ring together with nitrogen atom. Thus, the hue of the titled material is prevented to be a long wavelength, and the generation of the Y-stain and the lowering of the color developing property of the coupler are prevented.

⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭63-95439

⊕Int.Cl.4

益別記号

庁内整理番号 A-6906-2H※ 母公開 昭和63年(1988)4月26日

G 03 C 7/26

審査請求 未請求 発明の数 1 (全13頁)

公発明の名称 色素画像の光堅牢性が改良されたハロゲン化銀写真感光材料

②特 顧 昭61-240228

❷出 顋 昭61(1986)10月10日

 砂発 明 者 杉 田 修 一

 砂発 明 者 吉 本 真 豆

 砂発 明 者 島 田 尚 子

 砂発 明 者 仲 川 飯

の発明者 仲 川 敏の出 願人 コニカ株式会社の代理人 弁理士 市之瀬・宮夫

最終頁に続く

東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

明 欄 自

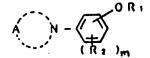
1. 発明の名称

色素適量の光度存性が改良されたハロゲン 化量写真感光材料

2. 特許請求の範囲

支持体上に少なくとも一種のハロゲン化級乳剤 関を含む写真構成所を有するハロゲン化級写真感 光材料において、前記写真構成の少なくとも一題 に下記一般式[I]で表わされる化合物を含有す ることを特徴とするハロゲン化服写真感光材料。

- 股式[I]



【式巾、R: はアルキルは、シクロアルキルは、アルケニルは、アリールは、投票団は、アシルは、存譲災化水素は、アルキルスルホニルは又はアリールスルホニルはを表わし、R: はペンゼン場に 環境可能な話を表わす。 B は O ~ 4 の意致を表わす。 B が 2 以上のとき、R: は同一であっても異

なってもよく、 R_2 同志で遺を形成してもよい。 R_2 は- OR_1 と頃を形成してもよい。

A は望景原子とともに 5 ないし 8 異環を形成するのに必要な非金属原子群を扱わす。]

3、発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は写真処理して得られる色景画像の光による観色および未発色部の光による変色が防止されたハロゲン化量写真感光材料に関する。

[発明の背景]

ハロゲン化機写真感光材料において、カプラーから得られる色素画像は長時間光にさらされたり、高温高温下に保存されても安静色しないことが望っまれている。

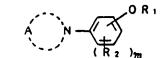
しかしながら、これらの色素面像の主としては 外権式いは可視光路に対する堅牢性はいまだ異足 すべき状態にはなく、これらの活性光糖の照射を 受けるとたやすく皮硬色することが知られている。 このような欠点を兼去するために従来より疑色性 の少ない様々のカプラーを選択して用いたり気外 維から色素画像を促進するために無外離吸収剤を 用いる方法、光による磁色を防止する磁色的止剤 を用いる方法あるいはカプラー中に耐光性を付与 する話を導入する方法等が提案されている。

しかしながら、たとえば紫外雄吸収用を用いて 色素蓄像に満足すべき耐光性を与えるためには、 比較的多量の素外離吸収期を必要とし、この場合、 業外路吸収財白身の著色のために色素画量が著し く汚染されてしまうことが多々あった。又、紫外 進吸収剤を用いても可視光線による色素濃度の礎 色防止にはなんら効果を示さず、常外離吸収剤に よる耐光性の肉上にも展界がある。さらにフェノ ール性水酸基あるいは加水分解してフェノール性 水農基を生成する基を有する色素面量器色防止病 を用いる方法が知られており、特公昭48-31256号、 周48-31625号、四51-30462号、特同昭 49-134326 **身および間 49-134327身公報にはフェノールおよ** びピスフェノール類、米国特許第 3,069,262号明 福西にはピロガロール、ガーリック数およびその エステル類、米国特許第 2,360,290号および周郭

[発明の構成]

支持体上に少なくとも一個のハロゲン化機乳剤 理を含む写真構成器を有するハロゲン化機写真感 光材料において、前記写真構成の少なくとも一端 に下記一般式〔Ⅰ〕で表わされる化合物を含有す るハロゲン化機写真感光材料により上記目的を適 成し得ることを見出した。

一段式〔Ⅰ〕



式中、R: はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、複素理基、アシル基、有環境化水素基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基を表わし、R: はペンゼン環に置換可能な基を表わす。8 は 0 ~ 4 の 短数を表わす。8 が 2 以上のとき、R: は同一であっても異

4,015,990号明報書にはαートコフェロール環お よびそのアシル講導体、特公昭52-27534号、特別 昭 52-14751号公報および米国特許第 2,735,765号 明柳春にはハイドロキノン領導体、米国特許第 3 .432.300号、四額 3.574.627号明確 章には 6 - ヒ ドロキシクロマン類、米国特許第 3,573,050号明 相告には5-ヒドロキシクマリン誘導体および特 公昭49-20977公紀には6、6′-ジヒドロキシー 2. 2′ーピススピロクロマン類等を用いること が産金されている。また、特殊収 55-6321号公報 にはある種のpーアミノフェノール製造体が知ら れている。これらの化合物は確かに色法の遜色や 変色の紡止剤としての効果はあるが、その効果が 小さかったり延色筋止効果はあっても色相を長波 化したり、Yーステインを発生させたり、またこ れらの化合物が存在することによりカプラーの発 色性が低下するなどの欠点を有していた。

[発明の目的]

本発明の目的は、優れた強色防止効果を有し、 色相の変化や、Yーステインを発生させたり、カ

なってもよく、 R_2 周志で度を形成してもよい。 R_2 は $-OR_1$ と原を形成してもよい。

A は望遠原子とともに 5 ないし 8 員頃を形成するのに必要な余金属原子群を扱わす。

[発明の具体的構成]

一般式[I]で表わされる化合物について説明 する。

一般式[I]において、Riで表わされるアルギル基は炭素散1~24の直鎖または分岐類のアルキル路(例えばメチル基、エチル器、イソプロピル基、t ープチル基、 2 ーエチルヘキシル基、ドデシル基、t ーオクチル基、ペンジル基等)が好ましい。

R: で表わされるシクロアルキル基は炭素数 5 ~ 2 4 のシクロアルキル基 (例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基等)が好ましい。

R: で表わされるアルケニル基は炭素数3~ 24のアルケニル基(例えばアリル基、2.4~ ペンテジエニル基等)が好ましい。

R」で表わされるアリール基としては例えばフ

ェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

R: で表わされる被素成品としては例えばピリ ジルは、イミダゾリル器、チアゾリル語等が挙げ られる。

Ri で表わされるアシル基としては例えばアセチル基、ペンソイル基等が挙げられる。

R: で表わされる有機炭化水素器としては例えばピシクロ[2.2.1] ヘプチル話等が挙げられる。

R: で表わされるアルキルスルホニル基としては例えばドデシルスルホニル基、ヘキサデシルスルホニル基でルボニル基等が挙げられ、アリールスルホニル基等が挙げられる。

R: で表わされるこれらの各基はさらに置換基を有するものも含み、例えばアルキル基の登換基としては、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリール番、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル路、ニト

ノ葉を含む)、スルホニル基、ニトロ基、シアノ 基、カルボキシル基等が挙げられるが、これらの うちR2 として好ましいものはハロゲン菓子、ア たキル基、アルキルチオ基、アシルアミノ基、ス ルホンアミド基である。R2 で表わされる基はさ らに置換基を有していているよい。

■ は 0 ~ 4 の整散を表わすが、好ましくは 0 ~ 2 である。 ■ が 2 以上のとき、R 2 は関一であっても異なってもよく、R 2 関窓で聞を形成してもよい。 またR 2 は − OR 1 と結合してほを形成してもよい。

Aにより形成される5ないし8異型としては、例えばピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルッジン等が挙げられる。これらの型は正独基を有するものも含み、直接基の例としては、的記したRiで表わされる基の直接基の例と

一〇Ri はA、Nーに対して任意の位置にある ことができるが、好ましくはパラ位である。

以下に一般式〔Ⅰ〕で表わされる化合物(以下

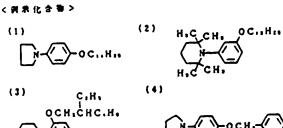
口番、シアノ基、アリールスルホニル為、ハロゲン原子、カルボキシル等、アミノ為、アリールアミノ基、アルコキシカルボニル系、アシル語、アシルオキシ基等が挙げられ、アルキル基以外のRi で表わされる基の型換益としては、上記の置換基及びアルキル基が挙げられる。

R1として好まれるペンでは、である。 R2で表わされるペンではに変換可能な話はは、 大変的なものとして、ハロゲン原子、アルキル基、アリールオーン基、アリールオーン基、アシルホンアシルホンアミド基、アシルホンアミド基、アシルスルホンアミドム、アリールスルホンアミドムのルバモイル基、アリールカルバモイル基等)、ウレイド基(例えばアルキルクレイド基、アリールカルバールスルファモイル基等)、アミノは(数十つアファモイルをできる。

本発明の化合物という。)の代表例を示すが、これらに規定されるものではない。

以下斜白

特開昭63-95439 (4)



(12)

(11)

(13)

特開昭63-95439 (5)

特開昭63-95439(6)

(121)

ON-OCCH,O-C,H,(t)

(122)

ON-OSO,C,H,

(123)

C.,H,-NN-OCCH,O-C,H,(t)

C,H,(t)

(124)

C.,H,-NN-OSO,C,H,

(125)

EC,H,(t)

(127)

NHCOCH,
ON-OC,H,(t)

NHSO,N(CH,)

(128)

NHCOC,H,(t)

NHSO,N(CH,),

以下に本発明の化合物の代表的な合成例を示す。合成例1 [例示化合物(1)の合成]

エタノール 200cc に炭酸カリウム 15.4g と 1 . 4 ー ジプロムプタン 21.6g を凝加し、空温搅拌下、 p ー テトラデシルオキシアニリン 30.5g を 1 〇分で加えた。この反応度を 2 〇時間環況した 後、選出し、エタノールを減圧散去した。これに酢酸エチル 200cc を加え水洗を 3 回行なった。酢酸エチルを減圧除去したのち残渣をカラムクロマトグラフィーにかけ無色の結晶 17.5g を得た。

融点61~62℃

この物質をFDマススペクトル及びNMRで同定したところ例示化合物(1)と関一のものであることが確認された。

合成例 2 【例示化合物(11)の合成】
エタノール 200cc に炭酸カリウム 15・4g とピス
(クロロエチル)エーテル 14・3g を成加し、室温 漢坪下、p ードデシルオキシアニリン 27・7g を 1 〇分で加えた。この反応液を 2 〇時間環及した 後、調通しエタノールを滅圧換去した。これに計 設エチル 200cc を加え、水洗を3回行なった。計 設エチルを減圧除去したのち残捨をカラムクロマ トグラフィーにかけ無色の結晶 18.5g を得た。

融点54~55℃

この物質をFDマススペクトル及びNMRで開 定したところ例示化合物(11)と関一のもので あることが確認された。

本発明のハロゲン化量写真感光材料は、例えば

増感、セレン増感法、違元増感法、黄金属増感法などにより化学増感される。

本発明に用いられるハロゲン化塩乳剤は、写真 業界において、増感色素として知られている色素 を用いて、所望の被長域に光学的に増越できる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料には、カアリ防止剤、延膜剤、可型剤、ラテックス、界面活性剤、色カブリ防止剤、紫外糖吸収剤、マット剤、清剤、帯電防止剤等の醤加剤を任意に用いることができる。

 カラーのネガ及びポジフィルム、ならびにカラー 印画紙などであることができるがとりわけカラー 印画紙に適用した場合にその優れた効果が有効に 発揮される。

このカラー印画観をはじめとする本発明のハログン化銀写真感光材料は、単色用のものでも多色用のものでも多色用ハロゲン化銀写真感光 が 科の場合には、 純色色 円 理 を行うため ロロ を 登 と してマゼンタ、イエ に の を 登 と で を す す な い こ の を 見 ひ は 原 で 長 か で 長 か で し に よって 適 な 変 更 ひ び が 順 は 重 点 性 他 、 使 用 目 的 に よって 適 変 更 し て も よ い 。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いられるハロゲン化銀としては臭化銀、沃臭化銀、沃塩化銀、 医臭化螺、 及び塩化銀等の通常のハロゲン 化銀乳剤に使用される任意のものを用いることができる。

本発明に用いられるハロゲン化鑑乳剤は、硫黄

後、目的とする関水性コロイド層中に返加すれば よい。

本苑明のハロゲン化量写真感光材料は、当業界で用いられる任意のカラー現象処理を行うことにより色素画像を形成することができる。

[発明の具体的効果]

本発明のハロゲン化銀写真感光材料においては、本発明の化合物を含有する間を有するため、形成される色素画像の光度率性が非常に高く、特に光に対する堅牢度が一般に小さいマゼンタ色素画像の竪牢性を高めることができ、具体的には、光に対する変色、硬色、未発色部のY-スティンの発生が良好に防止される効果がある。

[発明の具体的実施例]

以下実施例を示して本発明を具体的に説明する。 実施例 1

ポリエチレンで両面ラミネートされた低支持体上に、ゼラチン(15.0mg/100cm)、下記に示すマゼンタカプラー(1)(6.0mg/100cm)を2.5-ジーtert-オクチルハイドロキノン(<math>0.8mg

/ 100cm)と共にグアチルフタレート(5.0mg/ 100cm)に溶解し乳化分散した後、電臭化燃乳剤 (臭化服80モル%、塗布燃量 3.8mg/100cm) と混合し塗布、乾燥して試料1を得た。

上記試料 1 の値布表に、従来より知られているマゼンタ色素菌像安定化剤である比較化合物(a)、(b)、(c)及び(d)をマゼンタカプラー(1)と等モル最加した他は問様にして、
は料 2、3、4、5を特た。

上記試料1の地布波に、色素蓄微安定化剤として本発明の化合物のうち、例示化合物(1)、(11)、(51)、(53)、(59)をカプラー(1)と等モル抵加した他は関係にして、試料6、7、8、9及び10を排た。

以下流出

比较化合物(a)

比较化合物(b)

[如理工程]

発色環像

比较化合物(c)

比较化合物(d)

日常日

上記で得た其料を常法に従って光学模を通して 背光後、次の工程で処理を行った。

如理温度

3 3 T

近理時間

3 9 3 0 19

漂白定	2		330	1 分	300
*	洗		330	3 %	
佬	A	5 0	~801	2 %	÷
各項理	渡の点	394 4	下の通り)である。	-
(元色	段 鱼 2	1			
ベンタ	ルアル	コール			12 12
クェチ	レンク	「リコー	N		10 22
炭酸力	リウム				25 g
臭化ナ	トリウ	۸ ۵			0.6 g
無水亜	装置力	トリウ	4		2.0 g
t F 0	‡ シ A	アミン	装盘堆		2.5 g
N - I	+ N -	N - B	- メタン	ノスルホン	
フミド	エチル	- 3 -	メチル -	· 4 -	
アミノ	フニッ	ン硫酸	塩		4.5 g
水を加	えて1	2 2 6	, Na C) Hにより	pH 10.2
に 38 数	•				

第18

[黑白定者提]

チオ項蓋アンモニウム	120 9
メタ重亜装置ナトリウム	15 g
版水亜硫酸ナトリウム	3 g
. EDTA第2数アンモニウム塩	65 g

水を加えて18とし、 9Hを 6.7~ 6.8に調整。 上記で処理された試料1~10を確度計(小西 六写真工乗機式会社製KD-7R型)を用いて適 度を以下の条件で測定した。

上記各班提賞試料をキセノンフェードメーターに10日間照射し、色素画像の耐光性と未発色ののマセンを調べた。具体的には、テストのマセンタ色素画像部分の環度を1.0としたらの環度変化(M 程度変化)、及び白地部分の環色の環度変化(Y ースティン)を調べた。待られた結果を第1表に示す。



Z A	2 X E 2	M程度更化	Y - スティン
# 9	安定化剂		
-	•	- 0.77	+ 0.32
2	比较化合物(a)	- 0.51	+ 0.30
3	比较化合物(5)	- 0.45	+ 0.22
4	比较化合物 (c)	- 0.42	+ 0.28
5	比较化合物(4)	- 0.53	+ 0.33
. 6	例示化合物(1)	- 0.16	+ 0.06
. 1	房示化合物(11)	- 0.14	+ 0.05
• 8	供示化合物(51)	- 0.20	+ 0.07
. 9	供示化合物(53)	- 0.14	+ 0.06
-10	房示化合物(59)	- 0.16	+ 0.05

(* 以本発明の試料)

第1表から明らかなように本発明の化合物を使用して作成された試料6~10は、従来知られている色素画像安定化剤を使用した場合に比べて、 光による色素画像の変色や顔色が小さく、また未発色のY~スティンも小さいことがわかる。

実施男2

ポリエチレンで質問ラミネートした城支持体上に、下記の各層を支持体制から順次連設し、多色用ハロゲン化盟写真感光材料を作成し、試料11を得た。

第1階:胃感性ハロゲン化蝦乳消磨

イエローカプラーとしてαーピパロイルーαー(2.4ージオキソー1ーペンジルイミダソリジンー3ーイル)ー2ークロロー5ー〔アー(2.4ージー tーアミルフェノキシ)プチルアミド〕アセトアニリドを 6.8mg/100cm、青感性塩臭化銀乳剤(臭化塩85モル%含剤)を簡に換算して 3.2mg/100cm、ジプチルフタレートを 3.5mg/100cm、及びゼラチンを13.5mg/100cmの値布付置となるように連設した。

第2篇:中国是

2.5-ジーt - オクチルハイドロキノンを 0.5mg/100cg、ジプチルフタレートを 0.5mg/ 100cg 及びゼラチンを 9.0mg/100cg となるよう に塗設した。

据3冊:緑単性ハロゲン化級乳剤理

前記マゼンタカプラー(1)を 3.5mg/100c㎡、 経療性臭化機乳剤(臭化機80モル%含有)を設に 換算して 2.5mg/100c㎡、ジプチルフタレートを 3.0mg/100c㎡及びゼラチンを12.0mg/100c㎡と なるように複数した。

第4章:中国章

常外権吸収剤の2-(2-ヒドロキシー3-sec - プチルー5- t - プチルフェニル) ベンゾトリアゾールを 0.7mg/100cg 、 ジープチルフタレートを 6.0mg/100cg 、 2 、5-ジーt - オクチルハイドロキノンを 0.5mg/100cg 及びゼラチンを12.0mg/100cg となるように強致した。

第5回:赤螺性ハロゲン化銀乳剤腫 シアンカプラーとして 2 - (α - (2 . 4 - ジ

特開昭63-95439 (11)

第2表

- t-ベンチルフェノキシ)アタンアミド】 - 4。... 6-ジクロロー5-エチルフェノールを 4.2mg/ 100cg、末感性環臭化差乳剤(異化器 80モル%含 有)を設に換算して 3.0mg/100cg、トリクレジ ルフェスフェートを 3.5mg/100cg 及びゼラチン を11.5mg/100cg となるように連設した。

第6章:保護廳

ゼラチンを 8.0mg/100cg となるように独設した。

上記試料11において、第3間に本発明の化合物を第2表に示すような割合で抵加し、重層試料12~試料20を作成し、実施例1と問様に露光し、処理した後、耐光試験(キセノンフェードメータに15日間照射した)を行った。結果を併せて第2表に示した。

以系统自

MM	色素質量	st in M	マゼンタ色素養療
番号	安定化解	(モル%/カプラー)	耐光残存率(%)
11	-	-	23
•12	例示化合物(1)	50	53
•13	例示化合物(1)	100	ស
•14	例示化合物(1)	150	81
•15	房示化合物(11)	50	57
•16	例示化合物(11)	100	68
•17	例示化合物(11)	150	85
-18	例示化合物 (53)	50	56
-19	例示化合物 (53)	100	66
•20	例示化合物 (53)	150	83

(* は本発明の試料)

安连册 - 3

実施例 - 2 の試料 1 3 における本発明の化合物 (1)を(12)、(13)、(15)、(23)、(25)、(27)、(56)、(68)、(94)、(98)、(111)(113)、(121)、(126)、(127)にそれぞれ置換えて周様な試料を作成し、実施例 - 2 と同様に試験した結果、いずれの試料もマゼンタ色素の初色が極めて小さく全体のカラー写真材料としてのカラーパランスが良く、色再現性が良好であり、本発明の化合物が有効に作用していることがわかった。

特許出職人 小西六写真工集性式会社 氨硫酸代 建 人 弁理士 市之湖 宫夫 (2.2.2)

第1頁の統含
⑤Int_Cl.4 鋭別記号 庁内整理番号
// C 07 D 211/14 6761-4C
251/04 283/00 7330-4C
295/08 A-6742-4C
295/10 Z-6742-4C
295/12 A-6742-4C
295/12 A-6742-4C
295/14 A-6742-4C
311/04 6971-4C
311/58 6971-4C
319/18 7822-4C

手 株 初 正 知 (自乳) ng n 63 年 1 月 08 日

特許庁長官 小川 拐夫殿

1. 事件の表示

昭和61年特許順 第240228月

2. 飛明の名称

色素面像の光盛率性が改良されたハロダン 化銀写真母光材料

3. 雑正をする君

名称

63 1.

事件との関係 特許出顧人 「デージン 住所 東京都新留区西新留1丁目26番2号

代表限额级

(127)

コニカ株式会社

(昭和62年12月11日4年で 竹花

一括名称变更超复出资)

4. 代理人 〒 102

住所 東京都千代四区人及北4丁目1番1号 九段一口坂ピル電路263-9524

氏名 (7614) 弁理士 市之間 宮夫。

5、 額正の対象

明相四の「3、発明の詳細な説明」の四

6. 福正の内容

(1) 明和自動25頁、母妹行例示化合物 (129) の数に下記化合物を追加する。

(2) 明確監別27頁、別4月の「離点54~ 55℃」を簡点「64.5~65℃」と補正する。

メート